

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-102104

(P2001-102104A)

(43) 公開日 平成13年4月13日 (2001. 4. 13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 1 M 14/00		H 0 1 M 14/00	P 5 F 0 5 1
H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 31/04	Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願平11-280203	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成11年9月30日 (1999. 9. 30)	(72) 発明者	中村 茂 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(74) 代理人	100073874 弁理士 萩野 平 (外4名)
		Fターム (参考)	5F051 AA14 5H032 AA06 AS16 EE01 EE02 EE04 EE16 EE18

(54) 【発明の名称】 光電変換素子および光電池

(57) 【要約】

【課題】 高いエネルギー変換効率の光電変換素子およびこれを用いた光電池を提供する。

【解決手段】 少なくとも感光性半導体膜、電荷移動層および対極を有する光電変換素子において、該半導体膜と対極との間に実質的に電気絶縁性のスペーサー層を設け、かつ、該対極に多孔質の電子伝導性層を設置した光電変換素子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも感光性半導体膜、電荷移動層および対極を有する光電変換素子において、該半導体膜と対極との間に実質的に電気絶縁性のスペーサー層を有し、かつ、該対極が多孔質の電子伝導性層を有することを特徴とする光電変換素子。

【請求項2】 前記多孔質電子伝導層が前記スペーサー層に隣接して設置されることを特徴とする請求項1記載の光電変換素子。

【請求項3】 前記多孔質電子伝導層が、導電性微粒子を結着して成ることを特徴とする請求項1または2に記載の光電変換素子。

【請求項4】 前記導電性微粒子が、白金または白金を担持した炭素微粒子であることを特徴とする請求項3に記載の光電変換素子。

【請求項5】 対極が導電性基板上に前記多孔質電子伝導性層を設置した構成であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項6】 前記スペーサー層が絶縁性微粒子を結着して成る多孔質層であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項7】 前記スペーサー層の絶縁性微粒子が、アルミニウム、珪素、硼素およびリンから選ばれる少なくとも1つの元素を含む酸化物から成ることを特徴とする請求項6記載の光電変換素子。

【請求項8】 前記スペーサー層の絶縁性微粒子が、有機高分子から成ることを特徴とする請求項6記載の光電変換素子。

【請求項9】 前記感光性半導体膜が二酸化チタンを含むことを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項10】 前記感光性半導体膜が色素により増感されていることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項11】 前記電荷移動層が溶融塩を含有することを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項12】 請求項1～11のいずれかの光電変換素子を用いた光電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は半導体を用いた光電変換素子、特に、色素により増感された光電変換素子に関する。さらには、これを用いた光電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 現在、太陽光発電は単結晶シリコン太陽電池、多結晶シリコン太陽電池、アモルファスシリコン太陽電池、テルル化カドミウムやセレン化インジウム銅等の化合物太陽電池の改良が、実用化の主力技術となっており、太陽光エネルギー変換効率として10%近い発

電効率が得られている。しかし、将来に向けてこれらを普及させる上では、素子製造にかかるエネルギーコストが高く製品化への環境負荷が大きいこと、ユーザーにとってエネルギーペイバックタイムが長い等の問題点を克服する必要がある。このため、低価格化を目指し、大面積化も容易な有機材料をシリコンに替わる感光材料として用いた太陽電池がこれまでに多く提案されてきたが、エネルギー変換効率が1%以下と低く、耐久性も悪いという問題があった。こうした状況の中で、Nature (第353巻、第737～740頁、1991年) および米国特許4927721号等に、色素によって増感された半導体微粒子を用いた光電変換素子および太陽電池、ならびにこの作製に必要な材料および製造技術が開示された。提案された電池は、ルテニウム錯体によって分光増感された二酸化チタン多孔質薄膜を作用電極とする湿式太陽電池である。この方式の第一の利点は二酸化チタン等の安価な酸化物半導体を高純度まで精製する必要なしに用いることができるため、安価な光電変換素子として提供できる点であり、第二には用いられる色素の吸収がブロードであり、広い可視光の波長域にわたって太陽光を電気に変換できることであり、第三にはエネルギー変換効率が最適条件では10%近くと高いことである。しかしながら太陽電池として実用化するには、電荷移動層の耐久性の向上が重要な課題であった。初期の検討では電荷移動層としてレドックス化合物の有機溶媒溶液が用いられたが、これらの素子においては有機溶媒の飛散が起き、性能の劣化が大きいとの問題があった。これを解決する方法として、常温で液体状態を保つ溶融塩や固体の電荷輸送材料の使用が検討されてきたが、これらの電荷移動層では、電荷の移動が遅くなる傾向にあるため、層の厚みをいかに減ずるかが重要な技術課題であった。

【0003】 従来の素子では、半導体微粒子を担持した支持体と対極を担持した支持体との間にスペーサーを介して挟み込むことで、酸化物半導体層と対極との直接接触による短絡を防止するのが一般的であった。しかしこの方法で大サイズのセルを作成しようとすると、両支持体が平面性の高い、剛直な材料である必要がある他、全面積にわたって電荷移動層の厚みを一定に保つのが困難な為、電池性能が低下したり、また経年変化により厚みが変わることでの性能劣化の問題があった。さらに従来の方法では、薄いスペーサーを作成するのが困難で、実質的には、十数μm程度の厚みの材料を得るのが困難であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、エネルギー変換効率に優れた光電変換素子および光電池を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の課題は本発明を特定する下記の事項およびその好ましい態様により達成

された。

(1) 少なくとも感光性半導体膜、電荷移動層および対極を有する光電変換素子において、該半導体膜と対極との間に実質的に電気絶縁性のスペーサー層を有し、かつ、該対極が多孔質の電子伝導性層を有することを特徴とする光電変換素子。

(2) 前記多孔質電子伝導性層が前記スペーサー層に隣接して設置されることを特徴とする(1)記載の光電変換素子。

(3) 前記多孔質電子伝導層が、導電性微粒子を結着して成ることを特徴とする(1)または(2)に記載の光電変換素子。

(4) 前記導電性微粒子が、白金黒または白金を担持した炭素微粒子であることを特徴とする(3)に記載の光電変換素子。

(5) 対極が導電性基板上に前記多孔質電子伝導性層を設置した構成であることを特徴とする(1)~(4)のいずれかに記載の光電変換素子。

(6) 前記スペーサー層が絶縁性微粒子を結着して成る多孔質層であることを特徴とする(1)~(5)のいずれかに記載の光電変換素子。

(7) 前記スペーサー層の絶縁性微粒子が、アルミニウム、珪素、硼素およびリンから選ばれる少なくとも1つの元素を含む酸化物から成ることを特徴とする(6)記載の光電変換素子。

(8) 前記スペーサー層の絶縁性微粒子が、有機高分子から成ることを特徴とする(6)記載の光電変換素子。

(9) 前記感光性半導体膜が二酸化チタンを含むことを特徴とする(1)~(8)のいずれかに記載の光電変換素子。

(10) 前記感光性半導体膜が色素により増感されていることを特徴とする(1)~(9)のいずれかに記載の光電変換素子。

(11) 前記電荷移動層が溶融塩を含有することを特徴とする(1)~(10)のいずれかに記載の光電変換素子。

(12) 上記(1)~(11)のいずれかの光電変換素子を用いた光電池。

【0006】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳細に説明する。まず、本発明の光電変換素子および光電池の構成と材料について詳述する。本発明において光電変換素子は、導電性支持体上に設置された半導体膜(感光層)からなる光電極、対極、そして光電極と対極に電気的に接触しこれらを接合する電荷移動層からなる積層構成をとる。半導体膜は必要に応じて、色素により増感され、これを色素増感半導体膜と呼ぶ。色素増感半導体膜を設置した導電性支持体は光電変換素子における作用電極であり、光アノードとして機能する。この光電変換素子は作用電極の光照射下で外部回路に電流と起電力を発生する

光電池であり、電荷移動層がイオン伝導性電解質の場合は電気化学光電池として特徴づけられる。感光層である半導体膜は目的に応じて設計され、単層構成でも多層構成でもよい。色素増感型の感光層の場合、感光層に入射した光は色素によって吸収され色素分子を励起する。励起状態の色素分子は、エネルギーの高い励起電子を半導体微粒子の伝導帯に注入し、注入された伝導帯電子は半導体バルクを拡散して対極に到達する。電子注入した色素分子は電子の欠損した酸化体となり、色素と接する電荷輸送材料中の電子供与体によって電子的に還元され再生される。すなわち、導電性支持体上が受け取った励起電子は外部回路で電気の仕事をして対極に伝達され、電荷移動層の電荷輸送材料を介して色素酸化体に戻り、色素が再生する。なお、本発明では層構成をとるものの、それぞれの層の接触部(たとえば、導電性支持体の導電層と感光層の境界、感光層と電荷移動層の境界、電荷移動層と対極の境界など)においては、層を構成する材料もしくは化合物、イオンは、相互に拡散して混合した状態であってもよい。

【0007】本発明は、上記の半導体膜と対極とを、短絡させる事無く、薄い電荷移動層を介して電気化学的に接続させる為に、半導体膜上に隣接して実質的に電気絶縁性のスペーサー層と、多孔性の電子伝導性層を有する対極を積層して成ることを特徴とする。本発明では、電荷輸送材料をこれらスペーサー層と電子伝導性層に浸透させることが必要であり、さらに半導体膜にも浸透させることが好ましい。この場合、明確な単独の電荷移動層はなくても構わない。

【0008】スペーサー層は、断続的にスペーサーを配置してもよいが、多孔性の連続膜であることが好ましく、絶縁性微粒子からなる多孔質層とすることが特に好ましい。スペーサー層の好ましい厚さは、0.05 μ m~10 μ mである。本発明のスペーサー層に用いる実質的に電気絶縁性の粒子としては、電気伝導度が10⁻³ジーメンズ/cm以下の物質であって、電荷移動層を形成する成分に対して不活性な物質であれば任意のものが用いられる。このような物質の一つとしては酸化物があり、アモルファスの酸化物ガラスまたは結晶性酸化物のいずれも用いることができる。好ましい酸化物ガラス物質の具体例は、アルミニウム、珪素、硼素およびリンから選ばれる少なくとも一種の元素を含む酸化物ガラスである。また、好ましい結晶性酸化物の具体例としては酸化アルミニウムが挙げられる。

【0009】更に好ましい酸化物ガラスは少なくとも珪素、硼素、リンの一つを含み、軟化点が700℃以下となるようなガラスである。例えば以下のような組成が挙げられるが本発明はこれに限定されるものではない。

Na_{0.1}B_{0.9}P_{0.1}O_x

Rb_{0.1}B_{0.9}P_{0.1}O_x

Pb_{0.1}B_{0.9}Si_{0.1}O_x

Pb_{0.1}Zn_{0.9}BO₃

【0010】もう一つの電気絶縁性の粒子としては、有機高分子より成る粒子を挙げることが出来る。粒子を形成する有機高分子材料としては、電荷移動層を形成する成分に対して不活性な材質であれば任意のものが用いられる。好ましい有機高分子の例としては、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリビニリデンジフルオレートが挙げられる。

【0011】上記の絶縁性粒子は後述する電極に用いる半導体微粒子の5~1000倍の粒子径のものが用いられ、好ましくは20倍~500倍である。

【0012】本発明の多孔性の電子伝導性層は導電性で多孔性の材料であり、電荷移動層を構成する成分に対して不活性な材料であって電荷移動層との間で迅速な電子移動をする材料であれば任意のものをを用いることができる。このような性質を備えた好ましい材料としては、Au、Pt、カーボン（グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック、コークス、炭素繊維、黒鉛化カーボンマイクロビーズなど）等を挙げることが出来る。また、多孔性の電子伝導性層は導電性微粒子を結着して形成することが好ましい。この導電性微粒子としては、上述の材料の微粒子（特に白金黒）のほか、実質的に電気絶縁性の粒子の表面にAu、Ptをメッキすることで電子伝導性を付与した粒子、あるいは上述のカーボン粒子（特にグラファイト）に部分的にPtを担持して電子移動速度を改善した粒子などが好ましく用いられる。また、発泡金属を用いることもできる。多孔性電子伝導層の好ましい厚さは、0.1μm~100μmであり、さらに好ましくは0.5μm~30μmである。

【0013】次に、光電変換素子の光電極について説明する。本発明において光電極に用いる半導体材料は光エネルギーの吸収などで励起された状態で伝導性を生じる材料であり、エネルギー準位として価電子バンドと伝導バンドを有し、バンドギャップに相当する波長の光で励起すると伝導帯電子と価電子帯正孔を生じる。このときn型半導体では伝導帯電子がキャリアー、p型半導体では正孔がキャリアーとなり伝導性を生じる。本発明で色素増感するのに用いる半導体は、光励起下で伝導帯電子がキャリアーとなりアノード電流を与えるn型半導体であることが好ましい。n型半導体は電極をアノード分極（正に分極）の状態では伝導帯励起電子を発生したとき、アノードに整流された電流を生じる。また、伝導に関わるキャリアーの濃度として $10^{14} \sim 10^{20}$ 個/cm³の範囲の半導体が好ましい。本発明の色素増感された半導体では、光吸収およびこれによる励起電子と正孔の発生は主として色素の分子において起こり、半導体はこの励起電子を伝導帯で受け取り、支持体の電極に伝達する役割を担う。本発明に関わるこのような半導体電極の色素増感の機構は、本多健一、藤嶋昭、化学総説

No.7, p.77 (1976)、渡辺正、滝澤卓朗、本多健一、触媒、20, p.370 (1978)に詳解されている。

【0014】半導体としては、シリコン、ゲルマニウムのような単体半導体、III-V系化合物半導体、金属のカルコゲニド（例えば酸化物、硫化物、セレン化物等）、又はペロブスカイト構造を有する化合物（例えばチタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸バリウム、ニオブ酸カリウム等）等を使用することができる。

【0015】好ましい金属のカルコゲニドとして、チタン、スズ、亜鉛、鉄、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、又はタンタルの酸化物、カドミウム、亜鉛、鉛、銀、アンチモン又はビスマスの硫化物、カドミウム又は鉛のセレン化物、カドミウムのテルル化物等が挙げられる。他の化合物半導体としては亜鉛、ガリウム、インジウム、カドミウム等のリン化物、ガリウム-ヒ素又は銅-インジウムのセレン化物、銅-インジウムの硫化物等が挙げられる。

【0016】本発明に用いられる半導体としてより好ましくは、具体的にはSi、TiO₂、SnO₂、Fe₂O₃、WO₃、ZnO、Nb₂O₅、CdS、ZnS、PbS、Bi₂S₃、CdSe、CdTe、GaP、InP、GaAs、CuInS₂、CuInSe₂が挙げられる。さらに好ましくはTiO₂、ZnO、SnO₂、Fe₂O₃、WO₃、Nb₂O₅、CdS、PbS、CdSe、InP、GaAs、CuInS₂、CuInSe₂であり、特に好ましくは、TiO₂またはNb₂O₅であり、最も好ましくはTiO₂である。

【0017】本発明に用いられる半導体は、単結晶でも、多結晶でもよい。変換効率としては単結晶が好ましいが、製造コスト、原材料確保、エネルギーペイバックタイム等の点では多結晶が好ましく、特にナノメートルからマイクロメートルサイズの微粒子半導体が好ましい。

【0018】これらの半導体微粒子の粒径は、投影面積を円に換算したときの直径を用いた平均粒径で一次粒子として5~200nmであることが好ましく、特に8~100nmであることが好ましい。また、分散液中の半導体微粒子（二次粒子）の平均粒径としては0.01~100μmであることが好ましい。

【0019】また、2種類以上の粒子サイズ分布の異なる微粒子を混合して用いてもよく、この場合、小さい粒子の平均サイズは5nm以下であることが好ましい。また、入射光を散乱させて光捕獲率を向上させる目的で、粒子サイズの大きな、例えば300nm程度の半導体粒子を混合してもよい。

【0020】半導体微粒子の作製法は、作花済夫の「ゾルーゲル法の科学」アグネ承風社（1988年）、技術情報協会の「ゾルーゲル法による薄膜コーティング技

術」(1995)等に記載のゾルーゲル法、杉本忠夫の「新合成法ゲルゾル法による単分散粒子の合成とサイズ形態制御」まで、第35巻、第9号 1012頁から1018頁(1996)記載のゲルゾル法が好ましい。

【0021】またDegussa社が開発した塩化物を酸水素炎中で高温加水分解により酸化物を作製する方法も好ましい。

【0022】また酸化チタンの場合は上記のゾルーゲル法、ゲルゾル法、塩化物を酸水素炎中で高温加水分解法がいずれも好ましいが、さらに清野学の「酸化チタン物性と応用技術」技報堂出版(1997)に記載の硫酸法、塩素法を用いることもできる。

【0023】酸化チタンの場合は上記のゾルーゲル法のうち特にバーブ等の「ジャーナル・オブ・アメリカン・セラミック・ソサエティー 第80巻、第12号、3157ページから3171ページ(1997)」記載のものと、バーンサイド等の「ケミカル・マテリアルズ 第10巻 第9号、2419ページから2425ページ」記載の方法が好ましい。

【0024】酸化チタンは主としてアナターゼ型とルチル型の2種類の結晶型があり、その製法や熱履歴により、いずれの型もとるうるし、しばしば両者の混合物として得られる。本発明の酸化チタンは、アナターゼ含量が高い方が好ましく、80%以上であることがさらに好ましい。アナターゼはルチルよりも光吸収の長波端波長が短く、紫外線による光電変換素子の損傷が少ない。なお、アナターゼ含量は、X線回折法により求めることができ、アナターゼおよびルチルに由来する回折ピーク強度の比率から求めることができる。

【0025】本発明の素子において、半導体層の基板となる導電性支持体は、実質的に透明であるものを使用する。実質的に透明であるとは光(400~900nmの可視光域)の透過率が10%以上であることを意味し、50%以上であることが好ましく、70%以上が特に好ましい。

【0026】実質的に透明な導電性支持体としては、表面に導電剤を含む導電層(導電剤層)を有するガラスもしくはプラスチックの支持体を使用することができる。好ましい導電剤としては金属(例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等)の薄膜、炭素薄膜、または導電性の金属酸化物(インジウムスズ複合酸化物(ITO)、酸化スズにフッ素をドーブしたもの等)が挙げられる。上記導電剤層の厚さは、実質的に透明である範囲内で、0.02~10 μ m程度であることが好ましい。

【0027】導電性支持体は表面抵抗が低い程よい。好ましい表面抵抗の範囲としては100 Ω /□以下であり、さらに好ましくは40 Ω /□以下である。この下限には特に制限はないが、通常0.1 Ω /□程度である。

【0028】透明導電性支持体としてはガラスもしくはプラスチックに導電性の金属酸化物を塗設したものが好ましい。この中でもフッ素をドーピングした二酸化スズからなる導電層を低コストのソーダ石灰フロートガラスでできた透明基板上に堆積した導電性ガラスが特に好ましい。また、低コストでフレキシブルな光電変換素子または光電池には、透明ポリマーフィルムに上記導電層を設けたものを用いるのがよい。透明ポリマーフィルムには、テトラアセチルセルロース(TAC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、シンジオクタチックポリスチレン(PPS)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリカーボネート(PC)、ポリアリレート(PAr)、ポリスルホン(PSF)、ポリエステルスルホン(PES)、ポリエーテルイミド(PEI)、環状ポリオレフィン、ブROM化フェノキシ等がある。透明導電性支持体を用いる場合、光はその支持体側から入射させることが好ましい。この場合、導電性金属酸化物の塗布量はガラスもしくはプラスチックの支持体1 m^2 当たり0.01~100 μ m²が好ましい。

【0029】透明導電性基板の抵抗を下げる目的で金属リードを用いてもよい。金属リードの材質はアルミニウム、銅、銀、金、白金、ニッケル等の金属が好ましく、特にアルミニウム、銀が好ましい。金属リードは透明基板に蒸着、スパッタリング等で設置し、その上にフッ素をドーブした酸化スズ、またはITO膜からなる透明導電層を設けることが好ましい。また上記の透明導電層を透明基板に設けたあと、透明導電層上に金属リードを設置することも好ましい。金属リード設置による入射光量の低下は1~10%、より好ましくは1~5%である。

【0030】半導体微粒子を導電性支持体上に塗設する方法としては、半導体微粒子の分散液またはコロイド溶液を導電性支持体上に塗布する方法、前述のゾルーゲル法などが挙げられる。光電変換素子の量産化、液物性や支持体の融通性を考えた場合、湿式の膜付与方式が比較的利益である。湿式の膜付与方式としては、塗布法、印刷法が代表的である。

【0031】半導体微粒子の分散液を作成する方法としては前述のゾルーゲル法その他、乳鉢ですり潰す方法、ミルを使って粉砕しながら分散する方法、あるいは半導体を合成する際に溶媒中で微粒子として析出させそのまま使用する方法等が挙げられる。分散媒としては水または各種の有機溶媒(例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ジクロロメタン、アセトン、アセトニトリル、酢酸エチル等)が挙げられる。分散の際、必要に応じてポリマー、界面活性剤、酸、もしくはキレート剤などを分散助剤として用いてもよい。

【0032】塗布方法としては、アプリケーション系としてローラ法、ディップ法、メーティング系としてエアナイフ法、ブレード法等、またアプリケーションとメ

ータリングを同一部分でできるものとして、特公昭58-4589号公報に開示されているワイヤーバー法、米国特許2681294号、同2761419号、同2761791号等に記載のスライドホッパ法、エクストルージョン法、カーテン法等が好ましい。また汎用機としてスピン法やスプレー法も好ましく用いられる。

【0033】湿式印刷方法としては、従来から凸版、オフセット、グラビアの3大印刷法をはじめ、凹版、ゴム版、スクリーン印刷等が好ましい。

【0034】前記方法の中から、液粘度やウェット厚みにより好ましい膜付与方式を選択する。

【0035】液粘度は半導体微粒子の種類や分散性、使用溶媒種、界面活性剤やバインダー等の添加剤により大きく左右される。高粘度液（例えば0.01～500 Poise）ではエクストルージョン法やキャスト法が好ましく、低粘度液（例えば0.1 Poise以下）ではスライドホッパ法もしくはワイヤーバー法もしくはスピン法が好ましく、均一な膜にすることが可能である。

【0036】なお、エクストルージョン法による低粘度液の塗布の場合でも塗布量がある程度の量あれば塗布は可能である。

【0037】また半導体微粒子の高粘度ペーストの塗設にはしばしばスクリーン印刷が用いられており、この手法を使うこともできる。

【0038】このように塗布液の液粘度、塗布量、支持体、塗布速度等のパラメータに対応して、適宜ウェット膜の付与方式を選択すればよい。

【0039】さらに、半導体微粒子含有層は単層と限定する必要はない。微粒子の粒径の違った分散液を多層塗布することも可能であり、また半導体の種類が異なる、あるいはバインダー、添加剤の組成が異なる塗布層を多層塗布することもでき、また一度の塗布で膜厚が不足の場合にも多層塗布は有効である。多層塗布には、エクストルージョン法またはスライドホッパ法が適している。また多層塗布をする場合は同時に多層を塗布しても良く、数回から十数回順次重ね塗りしてもよい。さらに順次重ね塗りであればスクリーン印刷法も好ましく使用できる。

【0040】一般に、半導体微粒子含有層の厚みが増大するほど単位投影面積当たりの担持色素量が増えるため光の捕獲率が高くなるが、生成した電子の拡散距離が増すため電荷再結合によるロスも大きくなる。したがって、半導体微粒子含有層には好ましい厚さが存在するが、典型的には0.1～100 μmである。光電池として用いる場合は1～30 μmであることが好ましく、2～25 μmであることがより好ましい。半導体微粒子の支持体1㎡当たりの塗布量は0.5～400 g、さらには5～100 gが好ましい。

【0041】半導体微粒子は導電性支持体に塗布した後、粒子同士を電子的にコンタクトさせるため、および塗

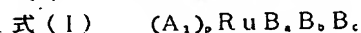
膜強度の向上や支持体との密着性を向上させるために加熱処理することが好ましい。好ましい加熱処理温度の範囲は40℃以上700℃未満であり、より好ましくは100℃以上600℃以下である。また加熱処理時間は10分～10時間程度である。ポリマーフィルムなど融点や軟化点の低い支持体を用いる場合は、高温処理は支持体の劣化を招くため、好ましくない。また、コストの観点からできる限り低温であることが好ましい。低温化は、先に述べた5 nm以下の小さい半導体微粒子の併用や鉍酸の存在下での加熱処理等により可能である。

【0042】また、加熱処理後、半導体粒子の表面積を増大させたり、半導体粒子近傍の純度を高め、色素から半導体粒子への電子注入効率を高める目的で、例えば四塩化チタン水溶液を用いた化学メッキや三塩化チタン水溶液を用いた電気化学的メッキ処理を行ってもよい。

【0043】半導体微粒子は多くの色素を吸着することができるよう表面積の大きいものが好ましい。このため半導体微粒子層を支持体上に塗設した状態での表面積は、投影面積に対して10倍以上であることが好ましく、さらに100倍以上であることが好ましい。この上限には特に制限はないが、通常1000倍程度である。

【0044】本発明に使用する色素は金属錯体色素またはメチン色素が好ましい。本発明では、光電変換の波長域をできるだけ広くし、かつ変換効率を上げるため、二種類以上の色素を混合することができる。そして、目的とする光源の波長域と強度分布に合わせるように混合する色素とその割合を選ぶことができる。こうした色素は半導体微粒子の表面に対する適当な結合基（interlocking group）を有していることが好ましい。好ましい結合基としては、OH基、COOH基、SO₃H基、シアノ基、-P(O)(OH)₂基、-OP(O)(OH)₂基、または、オキシム、ジオキシム、ヒドロキシキノリン、サリチレートおよびα-ケトエノレートのようなπ伝導性を有するキレート化基が挙げられる。この中でもCOOH基、-P(O)(OH)₂基、-OP(O)(OH)₂基が特に好ましい。これらの基はアルカリ金属等と塩を形成していてもよく、また分子内塩を形成していてもよい。また、ポリメチン色素の場合、メチン鎖がスクアリウム環やクロコニウム環を形成する場合のように酸性基を含有するなら、この部分を結合基としてもよい。

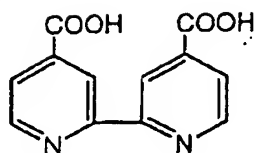
【0045】以下に本発明で好ましく用いられる色素を具体的に説明する。本発明に使用する色素が金属錯体色素の場合、ルテニウム錯体色素が好ましく、さらに下記式(1)で表される色素が好ましい。



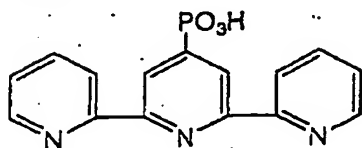
式(1)中、pは0～2であり、好ましくは2である。Ruはルテニウムを表す。A₁はCl、SCN、H₂O、Br、I、CN、NCO、およびSeCNから選択される配位子である。B₁、B₂、B₃はそれぞれ独立に以下のB-1～B-8から選択される有機配位子である。

【0046】

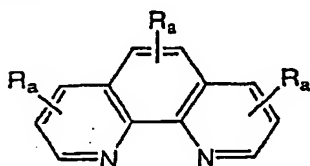
B-1



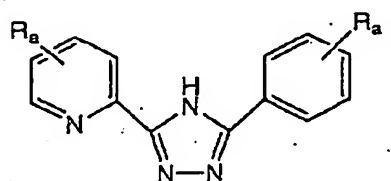
B-3



B-5

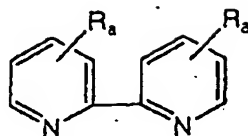


B-7

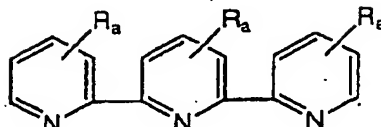


* * 【化1】

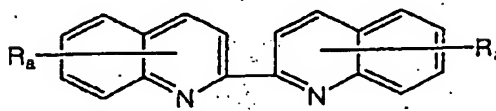
B-2



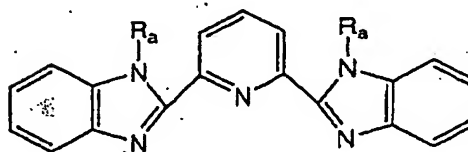
B-4



B-6



B-8



【0047】ここで、R_aは水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数（以下C数という）1～12個で置換もしくは無置換のアルキル基、C数7～12個で置換もしくは無置換のアラルキル基、またはC数6～12個で置換もしくは無置換のアリール基を表す。上記のアルキル基、アラルキル基のアルキル部分は直鎖状であっても分岐状であってもよく、アリール基、アラルキル基のアリール部分は単環であっても多環（縮合環、環集合）であってもよい。

【0048】本発明に用いられる具体的ルテニウム錯体 40

色素としては、例えば、米国特許4927721号、同4684537号、同5084365号、同5350644号、同5463057号、同5525440号、特開平7-249790号、特表平10-504521号およびWO98/50393号の各明細書に記載の錯体色素が挙げられる。

【0049】以下に本発明に使用する金属錯体色素の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0050】

【化2】

No.	A ₁	p	B _a	B _b	B _c	R _a
R-1	SCN	2	B-1	B-1	—	—
R-2	CN	2	B-1	B-1	—	—
R-3	Cl	2	B-1	B-1	—	—
R-4	Br	2	B-1	B-1	—	—
R-5	I	2	B-1	B-1	—	—
R-6	SCN	2	B-1	B-2	—	H
R-7	SCN	1	B-1	B-3	—	—
R-8	Cl	1	B-1	B-4	—	H
R-9	I	2	B-1	B-5	—	H
R-10	SCN	2	B-1	B-6	—	H
R-11	CN	2	B-1	B-7	—	H
R-12	Cl	1	B-1	B-8	—	H
R-13	—	0	B-1	B-1	B-1	—

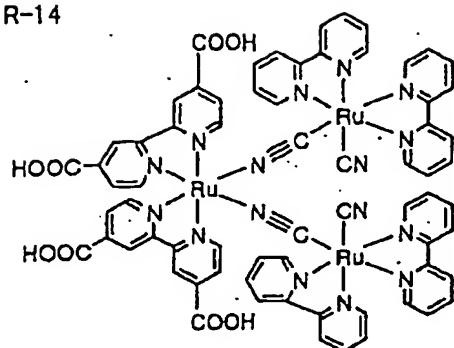
[0051]

[化3]

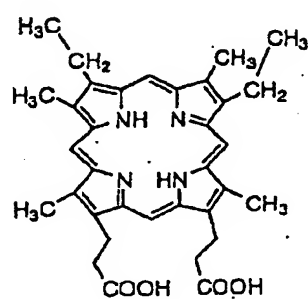
15

16

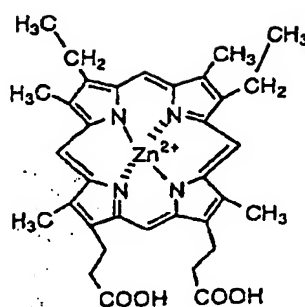
R-14



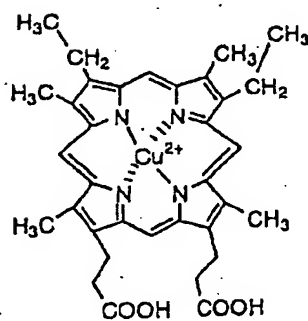
R-15



R-16



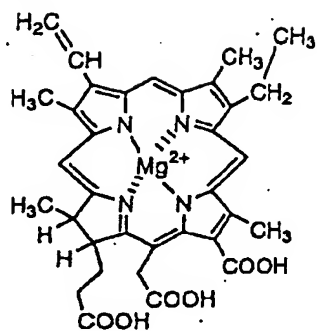
R-17



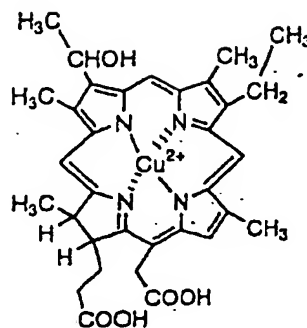
[0052]

[化4]

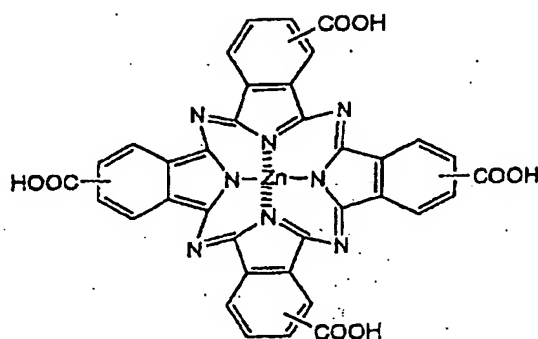
R-18



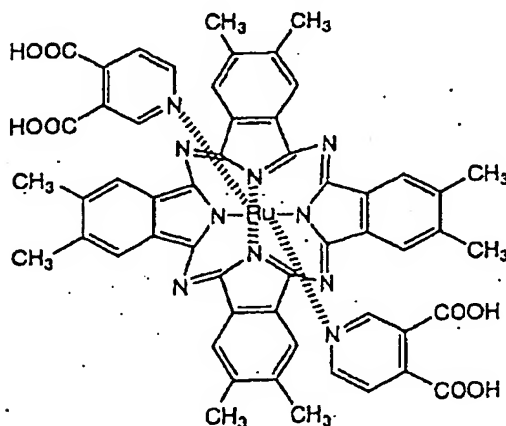
R-19



R-20



R-21



【0053】本発明で好ましく用いられるメチン色素は、特開平11-35836号、特開平11-158395号、特開平11-163378号、特開平11-214730号、特開平11-214731号、欧州特許892411号および同911841号の各明細書に記載の色素である。

【0054】半導体微粒子に色素を吸着させる方法は色素溶液中によく乾燥した半導体微粒子を含有する作用電極を浸漬するか、もしくは色素溶液を半導体微粒子層に塗布して吸着させる方法を用いることができる。前者の場合、浸漬法、ディップ法、ローラ法、エアナイフ法

40 などが使える。浸漬法の場合、色素の吸着は室温で行ってもよいし、特開平7-249790号に記載されているように加熱還流して行ってもよい。後者の塗布方法としては、ワイヤーバー法、スライドホッパ法、エクストルージョン法、カーテン法、スピン法、スプレー法があり、印刷方法としては、凸版、オフセット、グラビア、スクリーン印刷等がある。

【0055】溶媒は、色素の溶解性に応じて適宜選択できる。例えば、水、アルコール類（メタノール、エタノール、1-プロパノール、ベンジルアルコール等）、ニトリル類（アセトニトリル、プロピオニトリル、3-メト

キシプロビオニトリル等)、ニトロメタン、ハロゲン化炭化水素(ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等)、エーテル類(ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等)、ジメチルスルホキシド、アミド類(N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセタミド等)、N-メチルピロリドン、1、3-ジメチルイミダゾリジノン、3-メチルオキサゾリジノン、エステル類(酢酸エチル、酢酸ブチル等)、炭酸エステル類(炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等)、ケトン類(アセトン、2-ブタノン、シクロヘキサノン等)、炭化水素(ヘキサン、石油エーテル、ベンゼン、トルエン等)やこれらの混合溶媒が挙げられる。

【0056】液粘度も半導体微粒子層の形成時と同様に、高粘度液(例えば0.01~500 Poise)ではエクストルージョン法の他、各種印刷法が、低粘度液(例えば0.1 Poise以下)ではスライドホッパー法もしくはワイヤーバー法もしくはスピン法が適していて、均一な膜にすることが可能である。

【0057】このように色素塗布液の液粘度、塗布量、支持体、塗布速度等のパラメータに対応して、適宜付与方式を選択すればよい。塗布後の色素吸着に要する時間は、量産化を考えた場合、なるべく短い方がよい。

【0058】色素の使用量は、全体で、支持体1㎡当たり0.01~100mモルが好ましい。また、色素の半導体微粒子に対する吸着量は半導体微粒子1αに対して0.01~1mモルが好ましい。このような色素量とすることによって、半導体における増感効果が十分に得られる。これに対し、色素量が少ないと増感効果が不十分となり、色素量が多すぎると、半導体に付着していない色素が浮遊し増感効果を低減させる原因となる。

【0059】未吸着の色素の存在は素子性能の外乱になるため、吸着後速やかに洗浄によって除去することが好ましい。湿式洗浄槽を使い、アセトニトリル等の極性溶剤、アルコール系溶剤のような有機溶媒で洗浄を行うのがよい。また、吸着色素量を増大させるため、加熱処理を吸着前に行うことが好ましい。加熱処理後、半導体微粒子表面に水が吸着するのを避けるため、常温に戻さず40~80℃の間で素早く色素を吸着させることも好ましい。

【0060】会合など色素同士の相互作用を低減する目的で無色の化合物を共吸着させてもよい。共吸着させる疎水性化合物としてはカルボキシル基を有するステロイド化合物(例えばケノデオキシコール酸)等が挙げられる。また、余分な色素の除去を促進する目的で、色素を吸着した後にアミン類を用いて半導体微粒子の表面を処理してもよい。好ましいアミン類としてはピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ポリビニルピリジン等が挙げられる。これらが液体の場合はそのまま用いてもよいし有機溶媒に溶解して用いてもよい。また、紫外線による

光劣化を防止する目的で紫外線吸収剤を共吸着させることもできる。

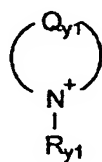
【0061】本発明の多孔性スペーサー層、電子伝導性層は、それぞれ前記絶縁性微粒子、導電性微粒子を適当な分散媒に分散して半導体微粒子層の上にコートすることで作製することができる。半導体微粒子層、スペーサー層および電子伝導性層は、同時にコーティングしても良いし、逐次的にコーティングしても良く、それぞれの材料の耐熱性により選択できる。好ましくは、半導体微粒子層とスペーサー層を同時にコーティングし、焼結した後に色素を染色せしめ、ついで適当な溶媒に分散した導電性微粒子をコーティングすることで電子伝導性層(対極)を作製する。分散媒としては、水および有機溶媒が用いられるが、色素を半導体微粒子層に吸着された後にコーティングを行う場合は、有機溶媒を用いるのが好ましい。このような有機溶媒としては、メタノール、エタノール、メトキシアセトニトリル、メトキシプロキオニトリル、N-メチルピロリドン、プロピレンカーボネート等が挙げられる。分散媒には、適当な分散助剤(例えば、カルボキシメチルセルロース(CMC)など)の他、コーティング膜の物理強度を改良するために適当な結着剤を含ませるのが好ましい。このような結着剤としては、軟化点が60℃から300℃の高分子化合物を用いることが出来る。具体的には、ポリビニリデンジフルオレート、酢酸ビニルとビニルメチルメタクリレートとの共重合体、ビニルスチレンとビニル酢酸との共重合体等が好ましく用いられる。

【0062】対極側の基板は、透明あるいは不透明のどちらでも良く、上記の対極として作動する電子伝導性多孔質層と接触して電流を取り出せる構成のものであれば任意のものが用いられる。例えば、半導体膜の基板で述べた透明性導電性支持体でもよく、ガラスあるいはプラスチック支持体に金属リードを一定間隔で配置したものでもよく、この場合支持体自体は導電性を有していなくともよい。また、電荷移動層の成分に対して実質的に不活性な金属板でも良く、たとえばPt板、耐腐食性のステンレス(SUS316)などが挙げられるほか、アルミニウム、銅などの金属板に白金をメッキしたものも用いることができる。

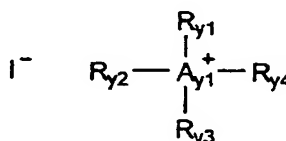
【0063】以下、電荷移動層について詳しく説明する。電荷移動層は色素の酸化体に電子を補充する機能を有する電荷輸送材料を含有する層である。本発明で用いることのできる代表的な電荷輸送材料の例としては、①イオン輸送材料として、酸化還元対のイオンが溶解した溶液(電解液)、酸化還元対の溶液をポリマーマトリクスのゲルに含浸したいわゆるゲル電解質、酸化還元対イオンを含有する熔融塩電解質、さらには固体電解質が挙げられる。また、イオンがかかわる電荷輸送材料のほか、②固体中のキャリアー移動が電気伝導にかかわる材料として、電子輸送材料や正孔(ホール)輸送材料、を

用いることもできる。

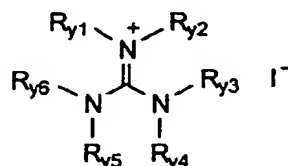
【0064】溶融塩電解質は、光電変換効率と耐久性の両立という観点から好ましい。本発明の光電変換素子に溶融塩電解質を用いる場合は、例えばWO95/18456号、特開平8-259543号、電気化学、第65巻、11号、923頁（1997年）等に記載されているビリジニウム塩、イミダゾリウム塩、トリアゾリウム塩等の既知のヨウ素塩を用いる*



(Y-a)



(Y-b)



(Y-c)

【0067】一般式 (Y-a) 中、 Q_{y1} は窒素原子と共に5又は6員環の芳香族カチオンを形成しうる原子団を表す。 Q_{y1} は炭素原子、水素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる1種以上の原子により構成されるのが好ましい。

【0068】 Q_{y1} により形成される5員環は、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、イソオキサゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環又はトリアゾール環であるのが好ましく、オキサゾール環、チアゾール環又はイミダゾール環であるのが特に好ましい。 Q_{y1} により形成される6員環は、ビリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環又はトリアジン環であるのが好ましく、ビリジン環であるのがより好ましい。

【0069】一般式 (Y-b) 中、 A_{y1} は窒素原子又はリン原子を表す。

【0070】一般式 (Y-a)、(Y-b) 及び (Y-c) 中の $R_{y1} \sim R_{y6}$ はそれぞれ独立に置換又は無置換のアルキル基（好ましくは炭素原子数1~24、直鎖状であっても分岐状であっても、また環状であってもよく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ベンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、 t -オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、2-ヘキシルデシル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基、シクロベンチル基等）、或いは置換又は無置換のアルケニル基（好ましくは炭素原子数2~24、直鎖状であっても分岐状であってもよく、例えばビニル基、アリル基等）を表し、より好ましくは炭素原子数2~18のアルキル基又は炭素原子数2~18のアルケニル基であり、特に好ましくは炭素原子数2~6のアルキル基である。

【0071】また、一般式 (Y-b) 中の $R_{y1} \sim R_{y6}$ のうち2つ以上が互いに連結して A_{y1} を含む非芳香族環を形成してもよく、一般式 (Y-c) 中の $R_{y1} \sim R_{y6}$ のうち2つ以上が互いに連結して環構造を形成してもよい。

* ことができる。

【0065】好ましく用いることのできる溶融塩としては、下記一般式 (Y-a)、(Y-b) 及び (Y-c) のいずれかにより表されるものが挙げられる。

【0066】

【化5】

【0072】一般式 (Y-a)、(Y-b) 及び (Y-c) 中の Q_{y1} 及び $R_{y1} \sim R_{y6}$ は置換基を有していてもよく、好ましい置換基の例としては、ハロゲン原子 (F、Cl、Br、I 等)、シアノ基、アルコキシ基 (メトキシ基、エトキシ基等)、アリーロキシ基 (フェノキシ基等)、アルキルチオ基 (メチルチオ基、エチルチオ基等)、アルコシカルボニル基 (エトキシカルボニル基等)、炭酸エステル基 (エトキシカルボニルオキシ基等)、アシル基 (アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等)、スルホニル基 (メタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基等)、アシルオキシ基 (アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、スルホニルオキシ基 (メタンスルホニルオキシ基、トルエンスルホニルオキシ基等)、ホスホニル基 (ジエチルホスホニル基等)、アミド基 (アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等)、カルバモイル基 (N,N-ジメチルカルバモイル基等)、アルキル基 (メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、2-カルボキシエチル基、ベンジル基等)、アリール基 (フェニル基、トリル基等)、複素環基 (ビリジル基、イミダゾリル基、フラニル基等)、アルケニル基 (ビニル基、1-プロペニル基等) 等が挙げられる。

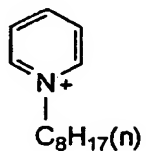
【0073】一般式 (Y-a)、(Y-b) 又は (Y-c) により表される化合物は、 Q_{y1} 又は $R_{y1} \sim R_{y6}$ を介して多量体を形成してもよい。

【0074】これらの溶融塩は、単独で使用しても、2種以上混合して使用してもよく、また、ヨウ素アニオンを他のアニオンで置き換えた溶融塩と併用することもできる。ヨウ素アニオンと置き換えるアニオンとしては、ハロゲン化物イオン (Cl^- 、 Br^- 等)、 NSC^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 CF_3COO^- 、 Ph_4B^- 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 等が好ましい例として挙げられ、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 又は BF_4^- であるのがより好ましい。また、LiI など他のヨウ素塩を添加することもできる。

【0075】本発明で好ましく用いられる溶融塩の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるわけではない。

* 【0076】
【化6】

(Y1)



X⁻

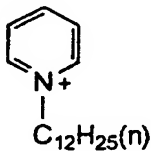
Y1-1 X=I

Y1-2 X=BF₄

Y1-3 X=N(SO₂CF₃)₂

Y1-4 X=PF₆

(Y2)



X⁻

Y2-1 X=I

Y2-2 X=BF₄

Y2-3 X=N(SO₂CF₃)₂

Y2-4 X=PF₆

(Y3)



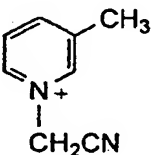
X⁻

Y3-1 X=I

Y3-2 X=BF₄

Y3-3 X=N(SO₂CF₃)₂

(Y4)



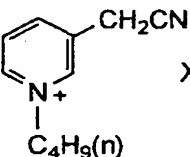
X⁻

Y4-1 X=I

Y4-2 X=BF₄

Y4-3 X=N(SO₂CF₃)₂

(Y5)



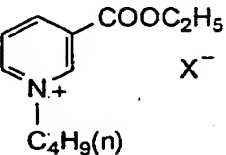
X⁻

Y5-1 X=I

Y5-2 X=BF₄

Y5-3 X=N(SO₂CF₃)₂

(Y6)



X⁻

Y6-1 X=I

Y6-2 X=BF₄

Y6-3 X=N(SO₂CF₃)₂

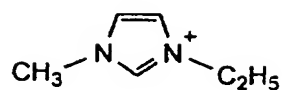
【0077】

【化7】

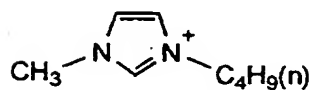
25

26

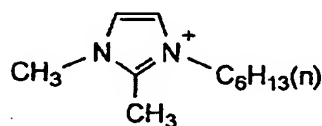
(Y7)

 X^{-} Y7-1 $X=I$ Y7-2 $X=BF_4$ Y7-3 $X=N(SO_2CF_3)_2$ Y7-4 $X=Br$

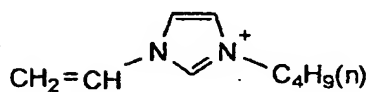
(Y8)

 X^{-} Y8-1 $X=I$ Y8-2 $X=BF_4$ Y8-3 $X=N(SO_2CF_3)_2$

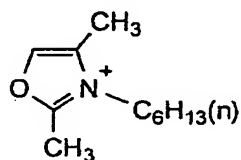
(Y9)

 X^{-} Y9-1 $X=I$ Y9-2 $X=BF_4$ Y9-3 $X=N(SO_2CF_3)_2$

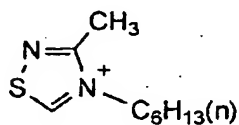
(Y10)

 X^{-} Y10-1 $X=I$ Y10-2 $X=BF_4$ Y10-3 $X=N(SO_2CF_3)_2$

(Y11)

 X^{-} Y11-1 $X=I$ Y11-2 $X=BF_4$ Y11-3 $X=N(SO_2CF_3)_2$

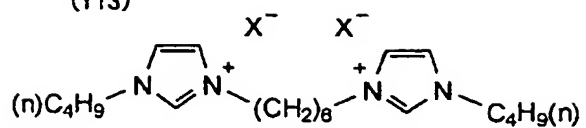
(Y12)

 X^{-} Y12-1 $X=I$ Y12-2 $X=BF_4$ Y12-3 $X=N(SO_2CF_3)_2$

【0078】

【化8】

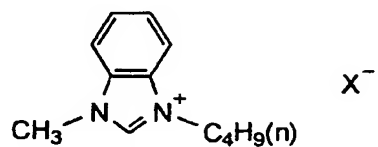
(Y13)



Y13-1 X=I

Y13-2 X=BF₄Y13-3 X=N(SO₂CF₃)₂

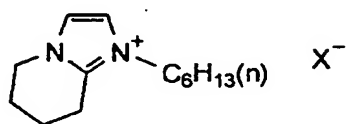
(Y14)



Y14-1 X=I

Y14-2 X=BF₄Y14-3 X=N(SO₂CF₃)₂

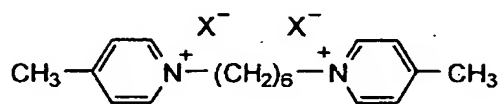
(Y15)



Y15-1 X=I

Y15-2 X=BF₄Y15-3 X=N(SO₂CF₃)₂

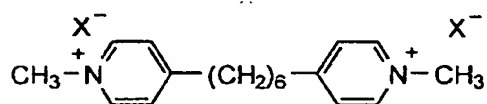
(Y16)



Y16-1 X=I

Y16-2 X=BF₄Y16-3 X=N(SO₂CF₃)₂

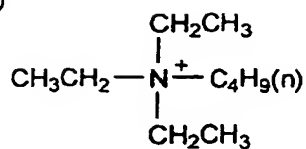
(Y17)



Y17-1 X=I

Y17-2 X=BF₄Y17-3 X=N(SO₂CF₃)₂

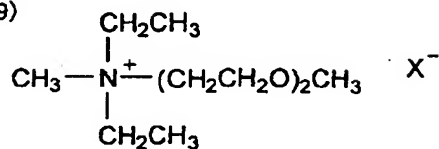
(Y18)



Y18-1 X=I

Y18-2 X=BF₄Y18-3 X=N(SO₂CF₃)₂Y18-4 X=PF₆

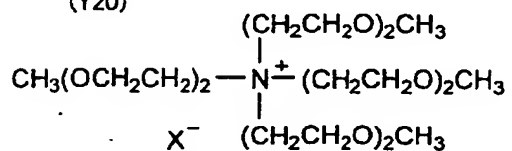
(Y19)



Y19-1 X=I

Y19-2 X=BF₄Y19-3 X=N(SO₂CF₃)₂

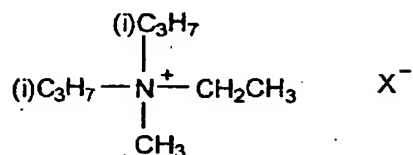
(Y20)



Y20-1 X=I

Y20-2 X=BF₄Y20-3 X=N(SO₂CF₃)₂

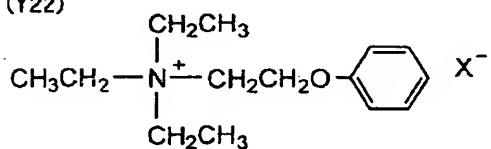
(Y21)



Y21-1 X=I

Y21-2 X=BF₄Y21-3 X=N(SO₂CF₃)₂

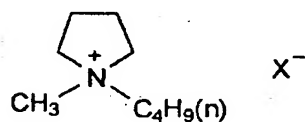
(Y22)



Y22-1 X=I

Y22-2 X=BF₄Y22-3 X=N(SO₂CF₃)₂

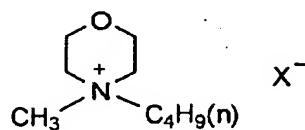
(Y23)



Y23-1 X=I

Y23-2 X=BF₄Y23-3 X=N(SO₂CF₃)₂

(Y24)



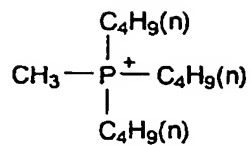
Y24-1 X=I

Y24-2 X=BF₄Y24-3 X=N(SO₂CF₃)₂

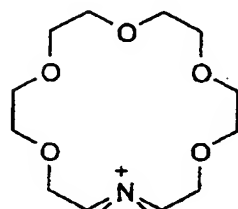
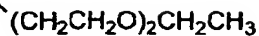
31

32

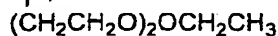
(Y25)

 X^- Y25-1 $\text{X}=\text{I}$ Y25-2 $\text{X}=\text{BF}_4$ Y25-3 $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$

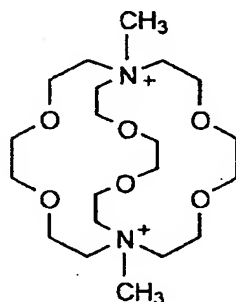
(Y26)

Y26-1 $\text{X}=\text{I}$ Y26-2 $\text{X}=\text{BF}_4$ Y26-3 $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ X^- 

(Y27)

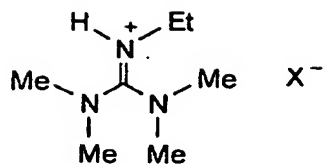
 X^- Y27-1 $\text{X}=\text{I}$ Y27-2 $\text{X}=\text{BF}_4$ Y27-3 $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 

(Y28)

 X^- Y28-1 $\text{X}=\text{I}$ Y28-2 $\text{X}=\text{BF}_4$ Y28-3 $\text{X}=\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ X^-

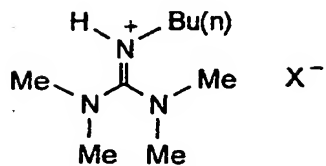
[0081]

[化11]

33
(Y29)

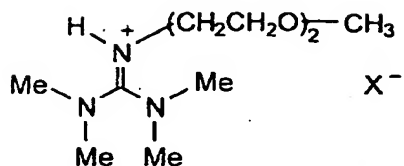
Y29-1 X=I
 Y29-2 X=N(SO₂CF₃)₂
 Y29-3 X=BF₄
 Y29-4 X=PF₆

(Y30)



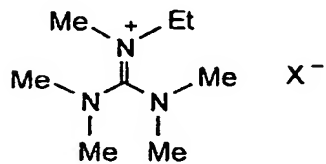
Y30-1 X=I
 Y30-2 X=N(SO₂CF₃)₂
 Y30-3 X=BF₄
 Y30-4 X=CF₃SO₃

(Y31)



Y31-1 X=I
 Y31-2 X=N(SO₂CF₃)₂
 Y31-3 X=BF₄

(Y32)

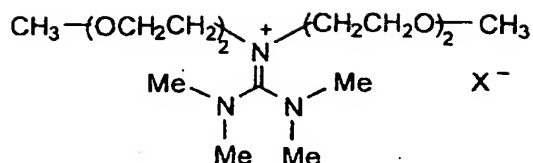


Y32-1 X=I
 Y32-2 X=N(SO₂CF₃)₂
 Y32-3 X=BF₄

35

36

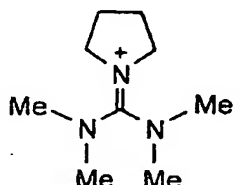
(Y33)



Y33-1 X=I

Y33-2 X=N(SO₂CF₃)₂Y33-3 X=BF₄

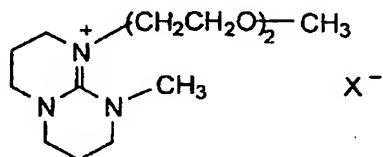
(Y34)



Y34-1 X=I

Y34-2 X=N(SO₂CF₃)₂Y34-3 X=BF₄

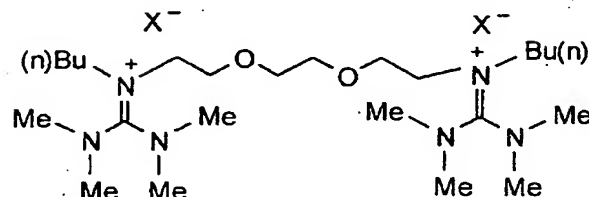
(Y35)



Y35-1 X=I

Y35-2 X=N(SO₂CF₃)₂Y35-3 X=BF₄

(Y36)



Y36-1 X=I

Y36-2 X=N(SO₂CF₃)₂Y36-3 X=BF₄

【0083】上記溶融塩は、溶媒を用いなくても使用できる。後述する溶媒を添加しても構わないが、溶融塩の含有量は電解質組成物全体に対して50重量%以上であるのが好ましい。また、塩のうち、50重量%以上がヨウ素塩であることが好ましい。

【0084】電解質組成物にヨウ素を添加するのが好ましく、この場合、ヨウ素の含有量は、電解質組成物全体に対して0.1~20重量%であるのが好ましく、0.5~5重量%であるのがより好ましい。

【0085】電荷移動層に電解液を使用する場合、電解液は電解質、溶媒、および添加物から構成されることが好ましい。本発明の電解質はI₂とヨウ化物の組み合わせ（ヨウ化物としてはLiI、NaI、KI、CsI、CaI₂などの金属ヨウ化物、あるいはテトラアルキルアンモニウムヨウ化物、ビリジニウムヨウ化物、イミダゾリウムヨウ化物など4級アンモニウム化合物の

ヨウ素塩など）、Br₂と臭化物の組み合わせ（臭化物としてはLiBr、NaBr、KBr、CsBr、CaBr₂などの金属臭化物、あるいはテトラアルキルアンモニウムブロマイド、ビリジニウムブロマイドなど4級アンモニウム化合物の臭素塩など）のほか、フェロシアン酸塩-フェリシアン酸塩やフェロセン-フェリシニウムイオンなどの金属錯体、ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオール-アルキルジスルフィドなどのイオウ化合物、ピオロゲン色素、ヒドロキノン-キノンなどを用いることができる。この中でもI₂とLiIやビリジニウムヨウ化物、イミダゾリウムヨウ化物など4級アンモニウム化合物のヨウ素塩を組み合わせた電解質が本発明では好ましい。上述した電解質は混合して用いてもよい。

【0086】好ましい電解質濃度は0.1M以上15M以下であり、さらに好ましくは0.2M以上10M以下であ

る。また、電解質にヨウ素を添加する場合の好ましいヨウ素の添加濃度は0.01M以上0.5M以下である。

【0087】本発明で電解質に使用する溶媒は、粘度が低くイオン易動度を向上したり、もしくは誘電率が高く有効キャリア濃度を向上したりして、優れたイオン伝導性を発現できる化合物であることが望ましい。このような溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート化合物、3-メチル-2-オキサゾリジノンなどの複素環化合物、ジオキサン、ジエチルエーテルなどのエーテル化合物、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテルなどの鎖状エーテル類、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルなどのアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類、アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル化合物、ジメチルスルフォキシド(DMSO)、スルフォランなど非プロトン極性物質、水などを用いることができる。

【0088】また、本発明では、J. Am. Ceram. Soc., 80 (12)3157-3171(1997)に記載されているようなter-ブチルピリジンや、2-ピコリン、2,6-ピリジン等の塩基性化合物を添加することもできる。塩基性化合物を添加する場合の好ましい濃度範囲は0.05M以上2M以下である。

【0089】本発明では、電解質はポリマー添加、オイルゲル化剤添加、多官能モノマー類を含む重合、ポリマーの架橋反応等の手法によりゲル化(固体化)させて使用することもできる。ポリマー添加によりゲル化させる場合は、"Polymer Electrolyte Reviews-1および2"(J.R. MacCallumとC.A. Vincentの共編、ELSEVIER APPLIED SCIENCE)に記載された化合物を使用することができるが、特にポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンを好ましく使用することができる。オイルゲル化剤添加によりゲル化させる場合はJ. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 46,779(1943), J. Am. Chem. Soc., 111,5542(1989), J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1993, 390, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 35,1949(1996), Chem. Lett., 1996, 885, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1997, 545に記載されている化合物を使用することができるが、好ましい化合物は分子構造中にアミド構造を有する化合物である。

【0090】ゲル電解質を多官能モノマー類の重合によって形成する場合、多官能モノマー類、重合開始剤、電

解質、溶媒から溶液を調製し、キャスト法、塗布法、浸漬法、含浸法などの方法により色素を担持した電極上にゾル状の電解質層を形成し、その後ラジカル重合することによってゲル化させる方法が好ましい。多官能性モノマーはエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物であることが好ましく、例えばジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートが好ましい例として挙げられる。ゲル電解質を構成するモノマー類はこの他に単官能モノマーを含んでいてもよく、アクリル酸または α -アルキルアクリル酸(例えばメタクリル酸など)類から誘導されるエステル類もしくはアミド類(例えばN-is-o-プロピルアクリルアミド、アクリルアミド、2-アクリルアミド、2-メチルプロパンスルホン酸、アクリルアミドプロピトリメチルアンモニウムクロライド、メチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレートなど)、ビニルエステル類(例えば酢酸ビニル)、マレイン酸またはフマル酸から誘導されるエステル類(例えばマレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジエチルなど)、マレイン酸、フマル酸、p-スチレンスルホン酸のナトリウム塩、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ジエン類(例えばブタジエン、シクロペンタジエン、イソプレン)、芳香族ビニル化合物(例えばスチレン、p-クロルスチレン、スチレンスルホン酸ナトリウム)、含窒素複素環を有するビニル化合物、4級アンモニウム塩を有するビニル化合物、N-ビニルホルムアミド、N-ビニル-N-メチルホルムアミド、ビニルスルホン酸、ビニルスルホン酸ナトリウム、ビニリデンフルオリド、ビニリデンクロライド、ビニルアルキルエーテル類(例えばメチルビニルエーテル)、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、N-フェニルマレイミド等を好ましく使用することができる。モノマー全量に占める多官能性モノマーの好ましい重量組成範囲は0.5重量%以上70重量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは1.0重量%以上50重量%以下である。

【0091】上述のモノマーは、大津隆行・木下雅悦共著：高分子合成の実験法(化学同人)や大津隆行：講座重合反応論1ラジカル重合(I)(化学同人)に記載された一般的な高分子合成法であるラジカル重合によって重合することができる。本発明で使用できるゲル電解質用モノマーは、加熱、光、電子線、また電気化学的にラジカル重合することができるが、特に加熱によってラジ

カル重合させることが好ましい。架橋高分子が加熱により形成される場合に好ましく使用される重合開始剤は、例えば、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)などのアゾ系開始剤、ベンゾイルパーオキシドなどの過酸化系開始剤等である。重合開始剤の好ましい添加量はモノマー総量に対し0.01重量%以上20重量%以下であり、さらに好ましくは0.1重量%以上10重量%以下である。

【0092】ゲル電解質に占めるモノマー類の重量組成範囲は0.5重量%以上70重量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは1.0重量%以上50重量%以下である。

【0093】また、ポリマーの架橋反応により電解質をゲル化させる場合、架橋可能な反応性基を含有するポリマーおよび架橋剤を併用することが望ましい。この場合、好ましい架橋可能な反応性基は、含窒素複素環(例えば、ビリジン環、イミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、トリアゾール環、モルホリン環、ピペリジン環、ピペラジン環など)であり、好ましい架橋剤は、窒素原子に対して求電子反応可能な2官能以上の試薬(例えば、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アラルキル、スルホン酸エステル、酸無水物、酸クロライド、イソシアネートなど)である。

【0094】本発明では、電解質の替わりに有機または無機あるいはこの両者を組み合わせた正孔輸送材料を使用することができる。本発明に適用可能な有機正孔輸送材料としては、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(4-メトキシフェニル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン(J. Hagen et al., Synthetic Metal 89(1997)215-220)、2, 2', 7, 7'-テトラキス(N, N'-ジ-p-メトキシフェニルアミン) 9, 9'-スピロビフルオレン(Nature, Vol. 395, 8 Oct. 1998, p583-585およびWO97/10617)、1, 1'-ビス(4-(ジ-p-トリルアミノ)フェニル)シクロヘキサンの3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン化合物(特開昭59-194393号公報)、4, 4'-ビス

[(N-1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族アミン(特開平5-234681号公報)、トリフェニルベンゼンの誘導体でスターバースト構造を有する芳香族トリアミン(米国特許第4, 923, 774号、特開平4-303638号公報)、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン等の芳香族ジアミン(米国特許第4, 764, 625号)、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチル- α, α' -ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-p-キシレン(特開平3-269084号公報)、p-フェニレンジアミン誘導体、分子全体として立体的に非対称なトリフェニルアミン誘導体(特開平4-129271号公報)、ビレ

ニル基に芳香族ジアミノ基が複数個置換した化合物(特開平4-175395号公報)、エチレン基で3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン(特開平4-264189号公報)、スチリル構造を有する芳香族ジアミン(特開平4-290851号公報)、ベンジルフェニル化合物(特開平4-364153号公報)、フルオレン基で3級アミンを連結したもの(特開平5-25473号公報)、トリアミン化合物(特開平5-239455号公報)、ビスジビリジリアミノビフェニル(特開平5-320634号公報)、N, N, N'-トリフェニルアミン誘導体(特開平6-1972号公報)、フェノキザジン構造を有する芳香族ジアミン(特開平7-138562号)、ジアミノフェニルフェナントリジン誘導体(特開平7-252474号)等に表示される芳香族アミン類、 α -オクチルチオフェンおよび α, ω -ジヘキシル- α -オクチルチオフェン(Adv. Mater. 1997, 9, NO. 7, p557)、ヘキサデシルドデシチオフェン(Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995, 34, No. 3, p303-307)、2, 8-ジヘキシルアンスラ[2, 3-b:6, 7-b']ジチオフェン(JACS, Vol. 120, NO. 4, 1998, p664-672)等のオリゴチオフェン化合物、ポリピロール(K. Murakoshi et al., Chem. Lett. 1997, p471)、Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers Vol. 1, 2, 3, 4 (NALWA著, WILEY出版)に記載されているポリアセチレンおよびその誘導体、ポリ(p-フェニレン)およびその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)およびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリトルイジンおよびその誘導体等の導電性高分子を好ましく使用することができる。また、有機正孔(ホール)輸送材料にはNature, Vol. 395, 8 Oct. 1998, p583-585に記載されているようにドーバントレベルをコントロールするためにトリス(4-プロモフェニル)アミニウムヘキサクロロアンチモネートのようなカチオンラジカルを含有する化合物を添加したり、酸化物半導体表面のポテンシャル制御(空間電荷層の補償)を行うためにLi[(CF₃SO₂)₂N]のような塩を添加しても構わない。

【0095】有機正孔輸送材料は真空蒸着法、キャスト法、塗布法、スピンコート法、浸漬法、電解重合法、光電解重合法等の手法により電極内部に導入することができる。また、正孔輸送材料を電解液の替わりに使用するときは、短絡防止のためElectrochim. Acta 40, 643-652(1995)に記載されているスプレーバイロリシス等の手法を用いて、導電性支持体と半導体含有層の間に二酸化チタン薄膜を下塗り層として塗設することが好ましい。

【0096】無機固体化合物を電解質の替わりに使用する場合、ヨウ化銅(p-CuI)(J. Phys. D: Appl. Phys. 31(1998)1492-1496)、チオシアン化銅(Thin Solid Films 261(1995)307-310, J. Appl. Phys. 80(3), 15 October 1996, p4749-4754, Chem. Mater. 1998, 10, 1501-1509, Semicond. Sci. Technol. 10, 1689-1693)等をキャ

スト法、塗布法、スピコート法、浸漬法、電解メッキ法等の手法により電極内部に導入することができる。

【0097】電荷移動層の形成方法に関してはいくつかの方法が考えられる。1つは多孔性電子伝導層の上に先に対極用基板を貼り合わせておき、その間隙に液状の電荷移動層を挟み込む方法である。2つめは多孔性電子伝導層上に直接電荷移動層を付与する方法で、対極基板はその後付与することになる。

【0098】前者の場合の電荷移動層の挟み込み方法として、浸漬等による毛管現象を利用する常圧プロセスと、常圧より低い圧力にして電極間や多孔性膜中の気相を液相に置換する真空プロセスが利用できる。

【0099】後者の場合、湿式の電荷移動層においては未乾燥のまま対極基板を付与し、エッジ部の液漏洩防止措置も施すことになる。またゲル電解質の場合には湿式で塗布して重合等の方法により固体化する方法もあり、その場合には乾燥、固定化した後に対極を付与することもできる。電解液のほか湿式有機正孔輸送材料やゲル電解質を付与する方法としては、半導体微粒子含有層や色素の付与と同様に、浸漬法、ローラ法、ディップ法、エアナイフ法、エクストルージョン法、スライドホッパー法、ワーヤーバー法、スピン法、スプレー法、キャスト法、各種印刷法等が考えられる。固体電解質や固体の正孔（ホール）輸送材料の場合には真空蒸着法やCVD法等のドライ成膜処理で電荷移動層を形成し、その後対極基板を付与することもできる。

【0100】なお、電荷移動層中の水分としては10,000ppm以下が好ましく、さらに好ましくは2,000ppm以下であり、特に好ましくは100ppm以下である。

【0101】

【実施例】以下、本発明の効果を実施例によって具体的に説明する。

【0102】1. 二酸化チタン粒子含有塗布液の作製
C. J. Barbeら(J. Am. Ceramic Soc. 80巻, p3157)の論文に記載の製造方法に従い、チタン原料にチタニウムテトライソプロポキシドを用い、オートクレーブ中での重合反応の温度を230℃に設定して二酸化チタン濃度11重量%の二酸化チタン分散物を合成した。得られた二酸化チタン粒子の平均サイズは約10nmであった。この分散物に二酸化チタンに対し30重量%のポリエチレングリコール（分子量20,000、和光純薬製）を添加し、混合して塗布液を得た。

【0103】2. アルミナ粒子含有塗布液の調製
平均粒径約0.8μmのアルミナ粉末18gに、2%のCMC水溶液120gと水150mlを加え、ホモジナイザーを用いて、10000rpmで3分間攪拌して分散液を得た。これにノニルフェノールエーテルの2%水溶液の1mlを加えて、塗布液とした。

【0104】3. 白金を担持したグラファイト分散物の調製

イソプロピルアルコール100mlに塩化白金酸10mgを溶解し、これにグラファイト粉末（粒子サイズ約1μm）を100g添加し、攪拌機を用いて十分に攪拌した後、60℃で30分間加熱し、白金を担持したグラファイト分散物を得た。

【0105】4. 色素を吸着したスペーサー層付二酸化チタン電極の作製

10 フッ素をドープした酸化スズをコーティングした透明導電性ガラス（日本板硝子製、面積抵抗は約10Ω/□）の導電面側に、上記1.で調製した二酸化チタン分散物をドクターブレードで80μmの厚みで塗布し、乾燥後更にこの上に上記2.で調製したアルミナ分散物を25μmの厚みに塗布した。30分通風乾燥した後、電気炉（ヤマト科学製マッフル炉fp-32）で450℃にて30分間焼成した。二酸化チタンの膜厚は7.2μm、スペーサー層として機能するアルミナ層の厚みは約2μmであった。ガラスを取り出し、冷却した後に、本文中のR-1で示される色素の3×10⁻⁴モル/リットル濃度の2-プロパノール溶液に室温で16時間浸漬した。色素の染着したガラスをアセトニトリルで洗浄し、暗所にて乾燥させた。

【0106】5. グラファイト層の設置

4.で作成した電極の上にスクリーンプリント法によって、3.で調製した白金を担持したグラファイトの分散物を約30μmの厚みにコーティングし、次いで乾燥後、真空乾燥機中で更に、60℃で30分間加熱することで、対極として作用する多孔性の電子伝導性層を設置した。

【0107】6. 電解液の注入

上述のようにして作成した電極積層体（2cm×1.5cm）のグラファイト層面に表1記載の組成の電解液の5μlを滴下し、減圧下で1時間50℃に加熱し、電極積層体細孔中に電解液を浸透させた。

【0108】7. 光電池の作成

40 上記の電極と同じ大きさのアルミニウム板に白金をスパッターした対極側基板を白金側が向き合うように上記の電極積層体と重ねあわせた。その際リード取り出しのための寸法分だけ位置をずらして重ね合わせた。次いで二つの基板の周辺部を熱融解型の接着剤で封止した。このようにして、図1に示した基本層構成のとおり、ガラス基板1、透明導電層2、色素吸着TiO₂電極3（電解液6が浸透）、スペーサー層4（電解液6が浸透）、多孔性電子伝導層5（電解液6が浸透）、白金層7およびアルミニウム基板8が順に積層された本発明になる光電池を得た。また、本発明の効果を発現する光電池の基本構成例の断面図を図2および図3に示すが、これに制限されるわけではない。

50 【0109】8. 比較となる光電池の作成

スペーサー層及び多孔性電子伝導性層が無い他は上記と同じ電極積層体を作成し、上記と同じ電解液を浸透した後、上記と同じPt付アルミニウム基板と、ポリエチレン製のフレーム型スペーサー（厚さ20 μ m）を挟ん *

表1

電解液番号	沃化物塩	その他の塩	I _a
1	(Y8-1) 0.7 g	(Y7-2) 0.3 g	0.02 g
2	(Y8-1) 0.7 g	(Y7-2) 0.3 g	0.002 g
3	(Y8-1) 0.5 g	(Y7-3) 0.3 g	0.02 g
4	(Y4-1) 0.7 g	(Y4-2) 0.3 g	0.02 g
5	(Y1-1) 0.5 g	(Y7-2) 0.5 g	0.02 g

【0111】9. 光電変換効率の測定

500Wのキセノンランプ（ウシオ電気）に太陽光シミュレーション用補正フィルター（Oriental社製AM1.5）を装着し、電池への入射光強度が100mW/cm²に調整された模擬太陽光を発生させた。作製した光電池の両極に導線でオーミックコンタクトをとり、両電極の電気応答を電流電圧測定装置（ケースレー製ソ・20 ユーメジャーユニット238型）に入力した。光電池は※

※恒温ホルダーにセットして、温度を30℃に保ちつつ、上記の光源の照射光を電池の透明電極側から入射し、電流-電圧特性を測定した。これにより求められた光電池の開放電圧(V_{oc})、短絡電流密度(J_{sc})、形状因子(F.F)、変換効率(η)を一括して表2に記載した。

【0112】

【表2】

表2

電池構成	電解液番号	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	F.F	η (%)
本発明	1	11.2	0.61	0.65	4.4
"	2	11.0	0.62	0.64	4.4
"	3	11.0	0.61	0.60	4.0
"	4	9.2	0.60	0.66	3.6
"	5	10.0	0.63	0.66	4.2
比較例	1	6.8	0.58	0.65	2.6
"	2	7.2	0.55	0.63	2.5
"	3	6.9	0.58	0.58	2.3
"	4	4.3	0.57	0.66	1.6
"	5	5.5	0.58	0.67	2.1

【0113】上記実施例の結果から比較例の電池に対して本発明になる電池は高い短絡電流が得られ、結果として、高い光変換効率が得られることが判る。

【0114】

【発明の効果】本発明によって、エネルギー変換効率に優れた色素増感光電変換素子および光電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で作成した本発明になる光電池の構成を示す断面図である。

【図2】本発明の光電池の基本的な構成例を示す断面図である。

【図3】本発明の光電池の基本的な構成例を示す断面図である。

【符号の説明】

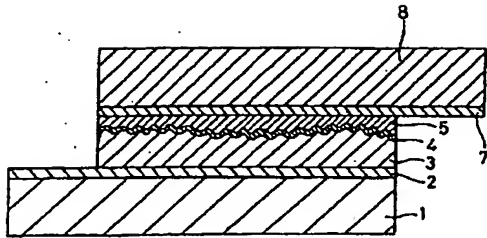
- 1 ガラス基板
- 2 透明導電層（フッ素ドーパ酸化スズ膜）
- 3 色素吸着TiO₂層
- 4 多孔性アルミナスペーサー層
- 5 白金担持グラファイト層（多孔性電子伝導層）
- 6 電解液（3、4、5の層に浸透）
- 7 白金層
- 8 アルミニウム基板
- 9 金属メッシュまたは金属リード
- 10 色素吸着半導体膜
- 11 スペーサー層（電荷輸送材料を含浸）
- 50 12 多孔性電子伝導層（電荷輸送材料を含浸）

- 13 透明支持体
14 下塗り層
15 透明導電層

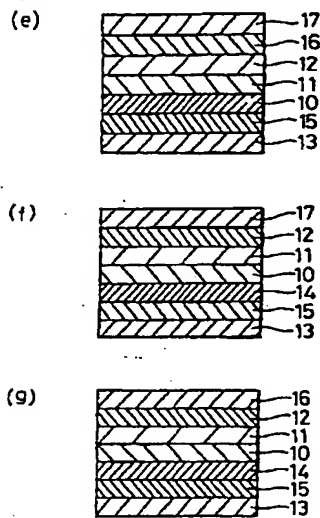
- * 16 金属層
17 支持基板

*

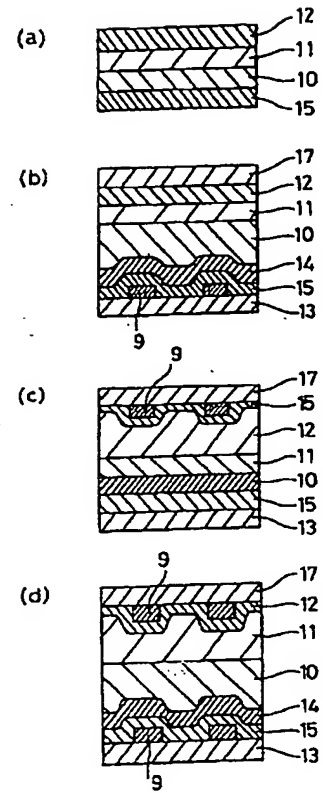
【図1】



【図3】



【図2】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.